
JP404307231A: PAT-NO: JP404307231A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04307231 A

TITLE: HEAT RESISTANT MICROPOROUS FILM AND METHOD FOR COATING

PUBN-DATE: October 29, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

BULTERS, MARKUS J H

N/A

VAN, DIJK HANS K

N/A

SCHELLEKENS, RONALD MICHAEL A M

N/A

INT-CL (IPC): B32B005/18 , B01D071/26 , B01D071/72 , B32B027/32

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a microporous film made of a thermoplastic polymer having an excellent heat resistance as compared with a known microporous film.

CONSTITUTION: Both an outer surface and an inner surface of a first polymer are covered with continuous coating layers made of second polymer having a higher softening point than that of the first polymer.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平4-307231
(43)公開日 平成4年(1992)10月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 5/18		7016-4F		
B 0 1 D 71/26		8822-4D		
	71/72	8822-4D		
B 3 2 B	27/32			

審査請求 未請求 請求項の数14(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-5559	(71)出願人	591137189 デーエスエム ナムローゼ フエンノート シヤツブ オランダ国 ヘーレン ヘット オーヴア ーローン 1
(22)出願日	平成4年(1992)1月16日	(72)発明者	マルクス ヨハネス ヘンリクス ブルタ ース オランダ国 シツタルド ライネストラー ト 16
(31)優先権主張番号	9100085	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外1名)
(32)優先日	1991年1月17日		
(33)優先権主張国	オランダ (NL)		
(31)優先権主張番号	9100086		
(32)優先日	1991年1月17日		
(33)優先権主張国	オランダ (NL)		

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 耐熱微孔性フィルムおよびコーティング方法

(57)【要約】

【目的】 公知の微孔性フィルムと比較してすぐれた耐熱性を有する熱可塑性ポリマーからなる微孔性フィルムを提供する。

【構成】 第一のポリマーのフィルムの外表面および内表面両面とも第一のポリマーよりも高い軟化点を有する第二のポリマーからなる連続的なコーティング層で被覆されている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の、熱可塑性ポリマーからなる微孔性フィルムにおいて、フィルムの内側および外側両表面に第一のポリマーより高い軟化温度を有する第二のポリマーからなる連続のコーティング層が被覆されていることを特徴とする耐熱微孔性フィルム。

【請求項2】 第一のポリマーがポリオレフィンである請求項1記載の微孔性フィルム。

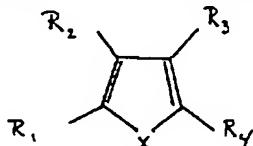
【請求項3】 フィルムの多孔度が少なくとも50%である請求項2記載の微孔性フィルム。

【請求項4】 フィルムの多孔度が少なくとも65%である請求項3記載の微孔性フィルム。

【請求項5】 コーティング層が実質的にポリビロール、ポリチオフェン、ポリフラン、これらの置換形、またはこれらの物質の2以上の混合物からなるグループから選ばれた物質からなる請求項1から4までのいずれか1項記載の微孔性フィルム。

【請求項6】 該対象物体の電気伝導度が少なくとも 0.001 s/cm である請求項5記載の微孔性フィルム。

【請求項7】 第二のモノマーのための前駆物質モノマーおよび触媒からなる混合物を、コーティングすべき部*



(I)

【式中、

Xは $-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ 、
R₁はH、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、
 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、-Iまたは-Br、
R₂はH、アルキル基(1~10個の炭素原子を有する)、
 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ またはハロゲン、
R₃はH、アルキル基(1~10個の炭素原子を有する)、
 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ またはハロゲン、
R₄はH、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、
 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、-Iまたは-Brである、ただしR₁~R₄はこれらのすべてが同時にHでないものとする)で示される構造を有する請求項12記載の方法。

【請求項14】 前駆物質モノマーがビロール-2-カルボン酸である請求項13記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は第一の、熱可塑性ポリマーからなる微孔性フィルムに関する。

*分に塗布し、前駆物質モノマーを相応するモノマーに変換し、該フィルムを触媒がモノマーを重合せしむる条件に曝して第二のポリマーを形成することにより第一のポリマーの微孔性フィルムに第二のポリマーの層を少なくとも部分的にコーティングする方法。

【請求項8】 該混合物が前駆物質モノマーのための溶剤を含有している請求項7記載の方法。

【請求項9】 該前駆物質モノマーの変換を熱処理により誘導する請求項7または8記載の方法。

10 【請求項10】 第二のポリマーが第一のポリマーよりも高い軟化点を有する請求項7から9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 第一のポリマーがポリエチレンである請求項7から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 第二のポリマーが、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリフラン、これらの置換形、またはこれらの物質の2以上の混合物からなるグループから選択される請求項7から11までのいずれか1項記載の方法。

20 【請求項13】 該前駆物質モノマーが式(I):
【化1】

【0002】

30 【従来の技術】 このようなフィルムは、例えば、ヨーロッパ特許公開第105629号明細書から公知である。そこでは熱可塑性ポリマーとして使用されている材料は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクタムおよびポリビニリデンフッ化物を含む。その孔の寸法により、微孔性フィルムは多かれ少なかれ気体または液体に対し透過性である。これらは多くの分野で、例えば個体の濾過、コロイド混合物の限外濾過、電解槽中の拡散バリアーまたは隔膜として、満されるかまたは満されないかいづれかの容量で液体のための選択的浄化フィルター、および衣服に応用がされている。

40 【0003】 公知のフィルムはその応用性がポリマーの性質によって制限されるという不利がある。この制限は、例えば、高温における寸法安定性、熱および/または電気良伝導度、高剛性および高強度のような良好な機械的性質、および化学的影响に抵抗があるようない定の望しい性質の欠如に起因すると見なされる。それらの軟化点の上、および特にその溶融点の上の温度で、熱可塑性ポリマーからなるフィルムは、実施的な製品特性に、例えば形状および寸法、多孔性および強度およびモジュラス

のようなそんな機械的性質に明瞭な変化を受ける。こうして、ポリエチレンは約80℃、その軟化点からの温度でその寸法安定性を失い始めるが、一方その溶融点は一般に約120°および150℃の間にあるから、このポリマーからなるフィルムはこれより低い温度でしか使用することができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は公知の微孔性フィルムと比較してすぐれた耐熱性を有する熱可塑性ポリマーからなる微孔性フィルムを提供することであった。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明により、フィルムの外表面および内表面両面に、第一のポリマーよりも高い軟化点を有する第二のポリマーからなる連続的なコーティング層が被覆されていることにより解決される。

【0006】第二のポリマーの軟化点より下であるが、第一のポリマーの軟化温度より上かつ溶融点ちょうどどの温度で本発明による微孔性フィルムはその形状および寸法を明らかに保持し、この寸法安定性が多孔性および透過性を保持する理由であるが、一方それは該温度で使用するために十分な機械的安定性を明らかに有する。本フィルムが使い得る温度範囲のこの拡張は第二および第一のポリマーの軟化温度間の差と共に増大する。この有利な点は、ポリオレフィンのようなそのような比較的低い軟化および溶融点を有する熱可塑性ポリマーからのフィルムで特に明白となる。従って、有利には第一ポリマーはポリオレフィンである。耐熱劣化が生じる熱可塑性ポリマーまたはコーティング層のいづれか一方よりも高い温度での本フィルムの使用は避けるべきである。

【0007】本発明によるフィルムの加えて有利な点はコーティング層が薄くてもよいという事実にある。その結果孔は全く満されずまたは閉塞されない。このために本微孔性フィルムの多孔性、第一義的機能特性は重要な程度に保持され本フィルムは上述の応用の主要なものに使用することができる。上述の応用に従事して本発明によるフィルムの多孔度は有利には少なくとも30%、さらに有利には少なくとも50%、および最も有利には少なくとも65%である。透過性は、ガーレイ値(Garley value)として表わせば、100s/50mより良好で、有利には70s/50mより良好である。注意すべきことは、良好な、すなわちより高い透過性はs/50mで現せば、低いガーレイ値に相応することである。有孔性が保持されるために、本発明によるフィルムの孔は任意に、さらに所望の機能性を加える適当な物質で充填することができる。こうして、例えば液状の形の水は受け付けないが、一方で水を選びそれを周囲に放出することのできる物質によって多孔性構造を満すことにより、いわゆる呼吸性物体を製造する。ほか

の例は多孔性フィルムをイオン選択性物質で充填することにより得ることのできる隔膜である。

【0008】外表面のみコーティング層を備える多孔性フィルムは、例えば米国特許第4194041号明細書から公知である。該特許明細書は、一定の有害物質に対する障壁として役立てるために疎水性物質の層に親水性の層を塗布するための方法を開示している。しかしこの方法は積層段階を必要としこのことは荷重下に離層および外部に塗布したコーティング層と積層のコーティングしていない側面が有害な周囲条件にさらされる危険のような積層に層する不利な点を含んでいる。その上、コーティング層は孔を覆う皮膜として作用し、全有孔性および透過性に重大な不利の影響をおよぼすかもしれない。加えて、この公知のフィルムは本発明によるフィルムに固有の耐熱性を有しているとは思えない。

【0009】孔が完全に充填されている微孔性フィルムは、例えば米国特許第4,613,544号明細書から公知である。それでは親水性物質またはその前駆物質を溶液の形で、孔に導入し、そこでそれを固体の状態に変換する。孔を十分に充填せしめること、さもなければ充填材の作用によるほかの手段により、物質、例えば水の移動を阻止することが一の条件である。このような充填は多孔性構造の機能性のある点の向上のためには確かに適切であるが、全構造の多孔性を大きく減少せしめる不利な点がある。その上またこの方法で製造するフィルムも本発明によるフィルムに固有の耐熱性を持つものとは思われない。

【0010】微孔性フィルムの製造のためには多くの方法が公知である。例えば、ヨーロッパ特許公開第105,169号明細書、ヨーロッパ特許第160,551号明細書および国際公開第86/02282号明細書は熱可塑性物質の溶液から出発する多孔性フィルムの製造方法を開示している。米国特許第4,833,172号明細書では超高分子量ポリエチレンおよび充填様シリカからなる前駆物質を微孔性フィルムを取得すべく延伸する。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の多孔性構造は米国特許第4,110,392号明細書および米国特許第4,187,390号明細書から公知である。

【0011】本発明にもとづくフィルムとは箔、テープおよび空洞ファイバーまたはチューブを含むことと了解すべきである。フィルムの外表面とは直接周囲に露出しているフィルムの部分を指す。この外表面は大体においてフィルムの二つの面を含む。本発明による微孔性フィルムは、孔がフィルムの一つの面から対向する面に、そこで孔の間で疊接することなくびている孔組織を持つてもよい。しかし、有利には該フィルムはフィルムの両面で終る三次元網状組織から構成される孔組織を持ち、こうしてフィルムの周囲と開口接続にあることである。またこの二の組織の組合せも可能である。

【0012】フィルムの内表面とは孔を覆っておりかつ

孔を介して周囲と開口接続しているポリマー物質のすべてを表わす。孔の形は重要でない、かつ曲り、すなわちフィルムの一方の面の開口から対向面の開口までの孔を通しての路程の長さと、該開口間の直線で測定した距離との平均比率により適合すべき何らかの特殊な要求もない。孔の平均最小寸法は有利には0.001と20μmの間にあり、さらに有利には0.01と10μmの間である。

【0013】外表面および内表面は連続的なコーティング層を装えるべきである。連続的コーティング層とはここでは第一のポリマーの表面積の100%を被覆する層のみならず、また完全には閉じていないコーティング層、少しのコーティングされていない部分の散在を有し、コーティング層が第一ポリマーの表面積の少なくとも70%、有利には少なくとも90%を被覆するコーティング層をも含むことと解する。しかし最も有利にはコーティング層が完全に第一ポリマーを被覆する。

【0014】コーティング層は力、例えば第一のポリマー中の温度の増加で生じる弛緩または膨張力に、著しい寸法の変化なく、有利にはフィルムの面積で5%より少く耐えるに十分な強さであるべきである。第一のポリマーおよび終局のフィルムの全コーティング表面積の量の間の比率はコーティング層中の歪を決定する。この比率、およびこうしたコーティング層中の歪は、コーティング層の厚さを増加することおよび本発明によるフィルムの製造により高い多孔性を有するフィルムから出発することの両方によって低下させることができる。注意すべきことは、該手段は結果として生じるコーティングされたフィルムの多孔性に逆の効果があるということである。第一および第二のポリマーおよび目的とする応用および意図する多孔性の選択により、この技術に熟練した者なら決められた試験によって出発フィルムの多孔性とコーティング層の厚さとの最も適した組合せを決めることができよう。

【0015】軟化温度はASTMD1525-76により重量5kgでピカーウェイトとして決定される。

【0016】適当な第一のポリマーは上述の孔構造を有するフィルムを製造できるものである。非常に適合しかつすでに度々この目的に応用されているポリマーの例は、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリエチレンおよびポリプロピレンのようなポリオレフィンを含む。

【0017】著しく適している熱可塑性ポリマーコーティング層は、ポリビロール、ポリチオフェン、ポリフラン、これらの置換された形のものまたはこれらの物質の2つ以上の混合物からなるグループから選択された物質から実質的に構成されるこれらのものである。このようなコーティング層で装備された、ポリエチレンフィルムはすぐれた電気伝導度少なくとも0.001s/cmを持ち、多くの場合でも全くコーティング物質からなる物体に匹敵する。また該物質からのコーティング層を有す

るほかのポリマーからなる物体も電気伝導性であることが判明した。またこれらは約350°Cまでの温度で寸法的に安定であるが、これらの高い温度では該フィルムはその電気伝導度を失うようである。加えて、この場合の該フィルムはポリエチレンの溶融点よりもはるかに上の温度まで加熱しても寸法的に明らかに安定であるが、一方冷却後強度および剛性のような機械的性質はまだきわめて良好で、加熱前のものと比較し得る。従って、有利には、コーティング層は実質的にポリビロール、ポリチオフェン、ポリフラン、これらの置換した形のもの、またはこれらの物質の2つ以上の混合物から構成される。

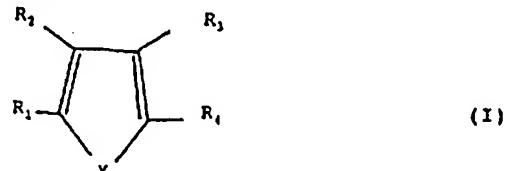
【0018】本発明によるフィルムの非常に適した製造方法は第一のポリマーからなる多孔性フィルムを前駆物質モノマーおよび該モノマーを所望の第二のモノマーに重合せしめるための触媒を含む混合物で含浸せしめ洗いて該前駆物質をモノマーに変換し、該フィルムをモノマーが重合する条件にさらすことから成る。前駆物質モノマーとは、それ自身では重合不可能であるが、簡単な転化工程、例えば熱または光の適用により重合可能のモノマーに変換することができ、触媒の存在の影響のもとに所望のポリマーを形成する分子であると解する。この実施例はポリビロール、ポリチオフェン、ポリフラン、これらの置換された形のもの、またはこれらの物質の2つ以上の混合物のコーティング層の適用のために著しく適していることが実証された。

【0019】また本実施例は、例えばフィルムの一方または両外面に、コーティングすべき部分のみを該混合物を塗布することにより、フィルムの表面の一部分のみにコーティング層を塗布するために適している。

【0020】この場合適する前駆物質モノマーは式(I)：

【0021】

【化2】



【0022】(式中、

Xは-NH-、-S-または-O-、

R1はH、-C(O)OH、-C(O)C(O)OH、

-SO₂H、

-C(O)H、-Iまたは-Br、

R2はH、アルキル基(1~10個の炭素原子)、-C(O)OH、またはハロゲン、

R3はH、アルキル基(1~10個の炭素原子)、-C(O)OH、またはハロゲン、

R4はH、-C(O)OH、-C(O)C(O)OH、

-SO₂H、

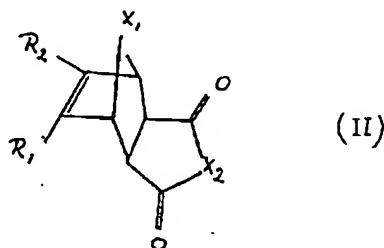
$-C(O)H$ 、 $-I$ または $-Br$ 、但し $R_1 \sim R_4$ は同時にこれらのすべてが H ではないものとする)で示される構造を有する分子である。有利であるのはビロールー2カルボン酸を使用することである。この前駆物質モノマー合成はJ. Am. Pharm. ASSOC. 45, 509 (1956)に記載されている。

【0023】 X 、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のすべての組合せが可能である。 R_1 および/または R_4 基は、ビロール、チオフェンまたは R_2 および/または R_3 位で置換された、または置換されていないフランモノマーを形成して、熱的または光化学的に除去することができる。こうしてこの前駆物質モノマーを封鎖し、それから R_1 および R_4 の位置により自由に重合することができる。 R_2 または R_3 基は同じでもまたは異っていてもよい。できれば R_2 および R_3 は共に一の環状構造をなしてよい。適当な例は3, 4-(アルキレン- v 1 c-ジオキシ)-チオフェン-2, 5-ジカルボン酸である(Tetrahedron 1967, Vol. 23, P. 2137~2441参照)。

【0024】本質的に伝導性ポリマーを製造することのできるほかの適する前駆物質モノマーは式(II)：

【0025】

【化3】



【0026】〔式中、 X_1 および X_2 は同じかまたは異りかつ $-NR_4-$ 、 $-S-$ または $-O-$ 、 R_1 および R_2 は同じかまたは異なりかつ、 H または炭素原子1~10を有するアルキル基 R_4 は H 、またはアルキル、アリールまたはアルコキシ基である〕で示される構造を有する前駆物質モノマーである。

【0027】式(II)で示される前駆物質モノマーは、例えばJ. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1985), pp. 1277~1284に記載されているように、合成することができる。ほかの適する前駆物質モノマーは4-アミノ安息香酸である(P. Rueille, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1953 (1986)参照)。また3, 4-二置換チオフェンも使用できる(例えば米国特許第4, 987, 042号明細書参照)。

【0028】本発明による方法は一つの種類の前駆物質

モノマーの同時の使用に限るものではない。前駆物質モノマーのすべての種類の組合せは可能である。また任意に前駆物質オリゴマーも使用することができる。

【0029】Journal of Membrane Science, Vol. 50, 1990, pp. 3

1~49がフィルムをコーティング物質のモノマーの溶液で含浸せしめ続いてモノマーの重合のための触媒と接触せしめる伝導性のフィルムの製造方法を記載していることは注目される。この方法でビロールを使用するときは、結果として生じたフィルムは、良好な電気伝導度を有するが、ポリビロールでは内部も外部もコーティングされないか、寸法的に安定でないかのいづれかである。

【0030】また寸法安定性のほかの熱可塑性モノマーの性質もまた向上の必要があるかもしれないということを言及する価値がある。例えば、ポリマーは一般に熱不良導体である。さらに、あるポリマーはある化学薬品および溶剤に対して抵抗が弱く、そのためこれらは透過媒体として、そのほかの性質にもとづきこのために非常に適することができるが、単に限られた応用があるにすぎない。例えばポリブロビレンは多くの塩素含有化合物および強酸に、またPVCは多くの有機溶剤に抵抗が乏しい。特に一種のポリマーからなる物体、例えばフィルムは溶解温度より上の温度で該ポリマーのため溶剤にさらされるのに耐えない。またコーティング層の適当な選択で多孔性フィルムの別の性質を向上または付加することもできる。

【0031】

【実施例】本発明を以下の例にもとづき、これらに制約することなく、明らかにする。示した測定値は以下の方法によって決定した。

【0032】軟化温度はASTM規格D 1525-76により5kgの重量で、CEAST 6520 HDT-VICAT装置を使用してピカーソフト化温度として決定した。

【0033】ガーレイ値は空気透過度のための尺度でASTM規格D 726-58により測面積6.45cm²(1平方インチ)および荷重567gを使用して決定した。

【0034】静力学的性質はツヴィック(Zwick)

40 1435引張試験機を使用し試験体中10mm、留金長さ30mmで23°Cおよび相対湿度65%で試験速度30mm/分で決定した。

【0035】動的弾性率をレオメトリックソリッドアナライザ(Rheometric Solid Analyzer) RSA-2を使用して周波数0.2Hz、歪0.1%および加熱速度5°C/分で決定した。

【0036】伝導度をいわゆる4点法により、H. H. Wieder, Electrical and Gia Ivanomagnetic Measurement s, Elsevier, New York, 1979の

9

研究ノートに記載されているように測定した。この方法を使用して、導電率を

$$\sigma = (L/A) * (1/R)$$

〔式中、

$$\sigma = \text{導電率} (\text{s/cm})$$

L=この最も内部の電極間の距離 (cm)

R=抵抗 (オーム)

A=横断表面積 (cm^2) である

として測定した。

【0037】試験1

ポリビロールおよびポリ(4-メチルチオフェン)のビカー軟化温度をプレスした試験片で決定した。200°Cまで行う測定機の範囲内では、必要とする浸透深さ1mmに達しなかった。それ故ポリビロールおよびポリ(4-メチルチオフェン)のビカー軟化温度は200°Cより上にあるものと結論することができた。

【0038】例1

ビロール-2-カルボン酸250mgおよび塩化鉄(II)700mgをテトラヒドロフラン(THF)7mlに温度20°Cで溶解した。本来の粘度15.5dl/g、多孔度85%およびビカー軟化温度80°Cを有し、今後基準フィルムとして照合すべき多孔性UHMWPEフィルムから寸法 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ の試験体を切り取った。この試験体を既述の溶液に60秒浸漬し、こうしてこの溶液で含浸せしめた。次いで該フィルムを浴から取り除き炉中で5分間100°Cに加熱した。該フィルムの面積は、約3%だけ減少した。一種の黒いフィルムが得られた。こうして生じた黒いフィルムから、アセトンを使用して、生じた何かのオリゴマー、残余の塩化鉄(II)および生じた塩化第一鉄(II)を抽出した。抽出および乾燥の後、生じた内側および外側コーティングされたフィルムの多孔度は66%であった。該フィルムの重量増加から該フィルムのポリビロールの含有率は13.8%であるという結果になる。該フィルムの導電率はフィルムの寸法に基づいて計算すれば 1.1 s/cm である。

【0039】基本のフィルムに対し、破断強度、破断時の伸びおよび1%伸びに要する張力はそれぞれ30N/25mm、23%および2.0N/25mmでポリビロールコーティングされたフィルムに対しては、これらはそれぞれ36N/25mm、26%および2.3N/25mmであった。従って、コーティングされたフィルムの機械的性質は殆ど基本のフィルムのこれらと一致した。基本のフィルムの動的弾性率およびコーティングされたフィルムのそれとの温度依存性を決定し、図1に表わした。この図で°Cの温度を横軸に動的弾性率をPaで縦軸にプロットした。曲線Aの基本のフィルムの弾性率はポリエチレンの溶融点近くで著しく減少し、溶融点ではゼロに落下する。コーティングされたフィルムの弾性率、曲線Bは始め温度の増加と共に減少するが60MPa

10

aより上の平坦値に達し、それが同じレベルで、図1は200°Cまでしかないが、約350°Cまで留っている。

【0040】例2

例1を多孔度84%、ガーレイ値2.4s/50mlを有するPE-フィルムで繰り返した。コーティングされたフィルムの多孔度およびガーレイ値はそれぞれ69%および36.4s/50mlであった。コーティングされたフィルムを炉中で180°Cに1時間保持し室温に冷却した。その多孔度およびガーレイ値はそのときそれぞれ63.5%および30s/50mlであった。

【0041】例3

ポリビロールをコーティングしたポリエチレンフィルムを、テトラヒドロフラン5mlに溶解することを除いて、例1に記載したように製造した。温度は°Cで水平軸に動的弾性率をPaで縦軸にプロットした図2は、室温から200°Cに加熱し引き続いて室温に冷却し再び300°Cに加熱したコーティングされたフィルムの動的弾性率の変化を示す。図2から、200°Cに加熱した後ポリエチレンの溶融点より下の温度でコーティングされたフィルムの弾性率はその元の値の約85%で、溶融点より上では弾性率は完全に保たれているということが明らかである。

【0042】比較例A

完全にポリウレタンで充填された多孔性高密度ポリエチレン(HDPE)フィルム(Thintech(R)、型3M)の動的弾性率の温度依存性を決定した。120°C、HDPEの溶融点で、この弾性率はただ5MPaであるが、温度の増加で急速に殆どゼロに減少する。この挙動は図1の曲線Bと完全に1線になる。圧縮されたフィルムは収縮の形の明白の寸法変化をまず受け終りには破断する。

【0043】比較例B

UHMWPEの基本フィルムを例1に記載されたようにビロール10容量%のクロロホルム溶液に浸漬した。含浸の後フィルムを10秒間空気乾燥した。ビロール充填したフィルムを塩化鉄(II)の2.88M水溶液に30分間浸漬した。生じた黒色フィルムから過剰の反応剤を除去し、始めに水でそれからアセトンで除去し、それに続いてフィルムを乾燥した。フィルム断面の微視的試験はビロールが主としてフィルムの外表面に存在することを示した。フィルムの電気伝導率は0.6s/cmであった。抽出および乾燥後フィルムを180°Cに加熱したが、スカラップ状縁を有するしわのあるフィルムを生じた。本発明によるフィルムと対照的に、このようにビロールでコーティングされたフィルムはこの高温度では寸法的に安定でない。

【0044】比較例C

多孔度81%を有する多孔性PEフィルムをFeCl₃のメタノール飽和溶液中に1時間浸漬した。次いで過剰の溶液をティッシュペーパーで除去した。

FeCl_3 でコーティングしたフィルムを密閉容器中でビロール蒸気に6時間曝した。このようにして灰色から黒色のフィルムを得た。このフィルムはまだ空気に対して透過性であった（ガーレイ値 $77 \text{ s} / 50 \text{ ml}$ ）。温度 180°C に1時間曝した後フィルムは一の黒いかたまりに収縮し、フィルムの内および／または外表面がポリビロールの連続した層で被覆されていなかったことを示した。

【0045】例4

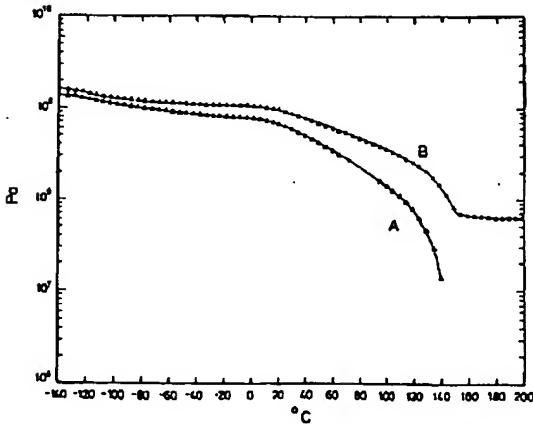
温度 20°C でチオフェン-3-メチル-2-カルボン酸 500 mg をTHF 1 ml に溶解した。メタノール 3 ml 中の FeCl_3 1.2 g の溶液をこの溶液に加えた。この生じた溶液で多孔度 85% を有する多孔性PEフィルムを30秒間含浸せしめ、その後含浸せしめたフィルムを5分間 120°C で加熱した。こうして孔および外側がポリ（4-メチルチオフェン）の連続層で被覆されたPEフィルムを得た。該全体のフィルムは導電率 0.5 s/cm であった。コーティングされたフィルムの多孔度およびガーレイ値は 73% および $15 \text{ s} / 50 \text{ ml}$ であった。

【0046】例5

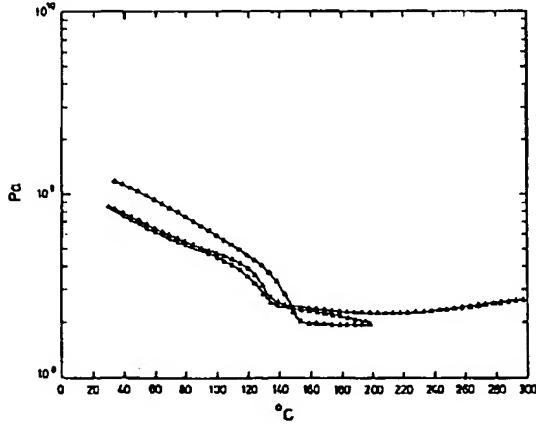
THF 1.5 ml およびメタノール 1.5 ml の混合物に、ビロール-2-カルボン酸 250 mg および FeCl_3 700 mg を溶解した。厚さ $35 \mu\text{m}$ を有するPTFEフィルム ($2 \times 3 \text{ cm}^2$, GoreからのGORE-TEX (R)) をこの溶液に5分間浸漬した。含浸せしめたフィルムを続いて5分間 100°C で加熱し、アセトンで抽出の後生じたポリビロールをコーティングしたPTFEフィルムの導電率を測定した。 0.6 s/cm であった。PTFEのビカーソフト化温度は室温より下である。

【0047】例6

【図1】



【図2】



例5を繰り返したが、今度は微孔性HDP Eフィルム ($2 \times 3 \text{ cm}^2$) を含浸せしめた（このフィルムは米国特許第4613544号明細書に記載されている）。このフィルムの厚さは $30 \mu\text{m}$ で軟化温度は 48°C であった。含浸されたフィルムを 100°C で3分間加熱した。生じたフィルムで、アセトン抽出の後導電率を測定し、 0.8 s/cm の値を得た。該フィルムは少なくとも 200°C までの温度で寸法的に安定であることを示した。

動的弾性率の温度を函数とする変化を図3に表わしたが、図では温度は°Cで横軸に、動的弾性率はPaで縦軸にプロットした。 200°C ではフィルムの動的弾性率は 80 MPa である。

【0048】例7

初めにポリビロールで内側および外側をコーティングし例1の方法で製造した寸法 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ のポリエチレンを 180°C でデカリニ浴中に1時間保った。該フィルムの寸法および多孔度は変化しないでとどまった。

【図面の簡単な説明】

【図1】基本フィルムおよび本発明によりコーティングしたフィルムの動的弾性率の温度依存性を示す図である。

【図2】ポリビロールでコーティングしたフィルムを連続的に室温から 200°C に加熱し、室温に冷却し、そして再び 300°C に加熱したときの動的弾性率の変化を示す図である。

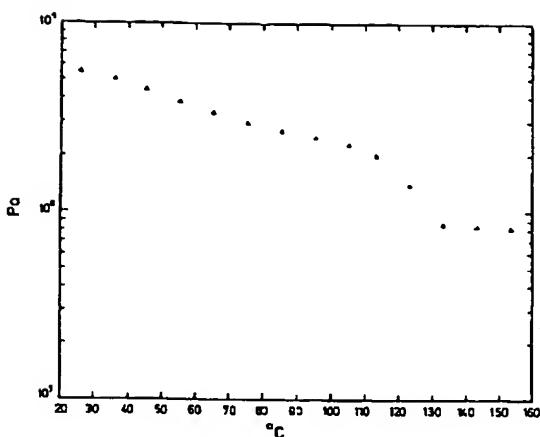
【図3】本発明の例VIのフィルムの温度を函数とする動的弾性率の変化を示す図である。

【符号の説明】

A 基本フィルムの動的弾性率

B 本発明によりコーティングしたフィルムの動的弾性率

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ハンス クラース ヴアン ディーク
アメリカ合衆国 カリフォルニア サンタ
バーバラ オーヴアーバス ロード
5375 ユニアツクス

(72)発明者 ロナルド ミヒヤエル アレクサンダー
マリア シエレケンス
オランダ国 メールセン スteinストラ
ート 39